Über die Einwirkung von Ozon auf anorganische Schwefelverbindungen.

Thorvald Fredrik Egidius.

Diss.
Freiburg i/B.
1913.

78832.

Über die Einwirkung von Ozon auf anorganische Schwefelverbindungen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

von

Thorvald Fredrik Egidius
aus Amsterdam.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1913.

Dekan und Referent: Prof. Dr. Gattermann.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Voor Moeza.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5
Experimenteller Teil 8
Untersuchungsmethode 8
Apparatur 10
Sulfidlösungen 12
a) Natriumsulfid 12
b) Natriumhydrosulfid 18
c) Natriumpolysulfid 19
Thiosulfatlösungen 20
a) Natriumthiosulfat in neutraler Lösung 20
b) Natriumthiosulfat in alkalischer Lösung 24
Sulfitlösungen 27
a) Neutrales Natriumsulfit 27
b) Natriumbisulfit 29
Einige andere Verbindungen 31
Zusammenfassung 32
Theoretischer Teil 34

Einleitung.

Über die Oxydationsreaktionen des Ozons war bisher die folgende Meinung verbreitet: Das Ozon-Sauerstoff-Gasgemisch erleidet bei der Einwirkung auf oxydierbare Stoffe entweder keine Volumenänderung, Ozon gibt also nur eins seiner drei Sauerstoffatome ab, während die beiden anderen zu molekularem Sauerstoff zusammentreten (z. B. bei der Oxydation von Jodkalium); der hierbei zur Oxydation verwandte Teil beträgt daher nur ein Drittel vom Gewicht des Ozons.[1] Oder aber das Ozon wird als Ganzes absorbiert (z. B. von Terpentin- und Zimtöl), ohne gleichzeitig Sauerstoff abzuscheiden.[2] Die erste Art des Reaktionsverlaufes zeigt sich bei anorganischen, die zweite bei ungesättigten, organischen Stoffen.[3]

Es erscheint schon von vornherein unwahrscheinlich, daß das Ozon auf anorganische und organische Substanzen in verschiedener Weise wirkt. Daß ein derartiger Unterschied nicht besteht, hat Brodie[4] nachgewiesen.[5] Er untersuchte, wieviel Atome Sauerstoff Ozon bei verschiedenen Oxydationsreaktionen oxydierend abgibt und wieviele gleichzeitig in molekularen Sauerstoff übergehen. Welche Oxydationsprodukte sich hierbei bilden, ließ er unbeachtet. Das

---

[1] v. Babo u. Claus, *Ann. Pharm.* **140**, 348.

[2] Soret, *Ann. Pharm.* **127**, 38; **130**, 25.

[3] In dieser Weise wird das chemische Verhalten des Ozons in den meisten elementaren Lehrbüchern dargestellt.

[4] *Phil. Trans.* **162** (1872), 435.

[5] Diese Arbeit wird in keinem der üblichen Handbücher referiert. Luther und Inglis, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 223, haben sie in der deutschen Literatur zum erstenmal erwähnt.

Hauptergebnis seiner Untersuchung ist, daß die Oxydation durch Ozon nach den folgenden Reaktionstypen verläuft:

1. Ozon wird katalytisch zerstört:

$$2O_3 = 3O_2.$$

Volumenvermehrung gleich der Hälfte des angewandten Ozonvolumens, Oxydationszahl 0.[1]

Beispiel: starke Alkalien bei nicht zu tiefer Temperatur.

2. Ozon wirkt mit einem O-Atom oxydierend, während die beiden anderen O-Atome ein Molekül Sauerstoff bilden:

$$O_3 = O_2 + [O].^{2}$$

Keine Volumenveränderung, Oxydationszahl 1.

Beispiel: Jodkalium, Ferrosulfat usw.

3. Ozon wirkt mit allen drei O-Atomen oxydierend, wird also restlos absorbiert:

$$O_3 = [3O].$$

Volumenabnahme gleich dem angewandten Ozonvolumen, Oxydationszahl 3.

Beispiel: Natriumthiosulfat in neutraler Lösung, Terpentin.[3]

4. Ozon wirkt mit zwei O-Atomen oxydierend; aus zwei Molekülen Ozon bildet sich ein Molekül Sauerstoff:

$$2O_3 = O_2 + [4O].$$

Volumenabnahme gleich der Hälfte des angewandten Ozonvolumens, Oxydationszahl 2.

Beispiel: Natriumthiosulfat in alkalischer Lösung.

5. Ozon wirkt mit $2^1/_2$O-Atomen oxydierend, aus vier Molekülen Ozon bildet sich ein Molekül Sauerstoff:

$$4O_3 = O_2 + [10O].$$

---

[1] Unter der Oxydationszahl x des Ozons für eine Verbindung versteht man die Anzahl Atome Sauerstoff (eventl. auch Bruchteile eines Atoms) pro Molekül Ozon, welche oxydierend wirken; während $(3-x)$ Atome sich zu molekularem Sauerstoff vereinigen. Eine Oxydationszahl über 3 sagt aus, daß außer Ozon noch Sauerstoff oxydierend wirkt.

[2] Die Klammer soll ausdrücken, daß die angeführte Sauerstoffmenge von dem reagierenden Stoff aufgenommen wird.

[3] Wie Terpentin verhalten sich, wie Harries nachgewiesen hat, alle organischen Verbindungen mit doppelt oder dreifach gebundenen C-Atomen; *Chem. Centrbl.* **1906** I, 542; **1910** III, 1196.

Volumenabnahme gleich $^3/_4$ des angewandten Ozonvolumens, Oxydationszahl $2^1/_2$.

Beispiel: Natriumhydrosulfid. —

Ferner haben neuerdings Riesenfeld[1] und Borchers[2] nachgewiesen, daß die Oxydation von gasförmigem Schwefeldioxyd mit Ozon nach der Gleichung

$$3SO_2 + O_3 = 3SO_3$$

verläuft, daß hierbei Ozon also nach der Oxydationszahl 3 reagiert.

Aus diesen Beobachtungen könnte man schließen, daß das Ozon in sehr verschiedenartiger Weise reagiert und daß die Umsetzungsgleichungen bei diesen Oxydationsreaktionen zum Teil äußerst kompliziert sind. Wahrscheinlicher aber ist, daß von den von Brodie gefundenen Reaktionsarten nur die dritte (Oxydationszahl 3) und eventuell die zweite (Oxydationszahl 1) eine einfache Reaktion ist, daß aber alle anderen Reaktionen durch gleichzeitiges Auftreten dieser beiden vorgetäuscht werden, z. B. könnte Reaktion 4. durch Addition von Reaktion 2. und 3. entstehen:

$$\begin{array}{lll} 2. & O_3 = O_2 + [O] \\ 3. & O_3 = \quad [3O] \\ \hline 4. & 2O_3 = O_2 + [4O]. \end{array}$$

Ferner ist es möglich, daß zunächst sich in allen Fällen durch Anlagerung von Ozon unbeständige Ozonide bilden, welche beim Zerfall den ganzen oder einen Teil des aufgenommenen Sauerstoffs als molekularen Sauerstoff wieder abgeben.

Um dieses zu entscheiden, wurde gleichzeitig die durch Ozon hervorgerufene Oxydation quantitativ verfolgt und die Volumenänderung des reagierenden Ozon-Sauerstoffgemisches gemessen. Bei allen bisherigen Untersuchungen hatte man entweder nur die Volumenänderung des Ozon-Sauerstoffgemisches gemessen ohne Berücksichtigung der hierbei auftretenden chemischen Vorgänge (Brodie), oder man hatte nur die chemische Reaktion untersucht und die Volumenverhältnisse des Ozon-Sauerstoffgemisches außer acht gelassen (Schönbein, Andrews und Tait, Soret, v. Babo und Claus).[3]

---

[1] D.R.P. 229274 (1911).

[2] Studien über Gasreaktionen, Dissertation, Freiburg i. B. 1911.

[3] Gmelin-Kraut I, 1, S. 42 ff. (1905).

Experimenteller Teil.

Untersuchungsmethode.

Zur Bestimmung der Volumenänderung des Gasgemisches wurde Brodie's Verfahren befolgt. Man ließ ein abgemessenes Volumen ozonisierten Sauerstoff auf die zu untersuchenden Substanzen einwirken und ermittelte nach dem Durchleiten den Druck, welchen das Gas ausübte, wenn es auf ein gegebenes Volumen gebracht wurde.

Um den Gehalt an Ozon des Gasgemisches zu ermitteln, wurde ein abgemessenes Volumen desselben in 30 %-ige Jodkaliumlösung eingeleitet und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung (0.196-norm.) zurücktitriert. Die Ozonmenge konnte dann in Kubikzentimetern oder Äquivalenten Thiosulfat ausgedrückt werden. Außerdem wurde der Ozongehalt gelegentlich volumetrisch bestimmt. Man fand so mit der Titration übereinstimmende Resultate (vgl. S. 20).

Die zu oxydierenden Substanzen wurden in wässeriger Lösung untersucht, und zwar wurde immer ein abgemessenes Volumen einer titrierten Lösung verwendet. Die Titration geschah durch Zugabe eines Überschusses von Jod- bzw. Permanganat- und Jodlösung und Zurücktitrieren mit Thiosulfatlösung. Nach dem Durchleiten des Ozons wurden die neugebildeten Substanzen durch Ausfällen möglichst getrennt und jede für sich durch Titration bestimmt. So konnte man die Mengenverhältnisse sowohl des Ozons als der zu untersuchenden und der gebildeten Substanzen in Kubikzentimetern oder Äquivalenten Thiosulfat ausdrücken, woraus sich die Anzahl Mole nach folgendem Schema berechnen läßt:

Titration mit Jod:

Ozon, Sulfid, Sulfit	1 Mol. = 2 Äq. Thiosulfat
Thiosulfat	1 Mol. = 1 Äq. Thiosulfat
Hydrosulfit	1 Mol. = 6 Äq. Thiosulfat

Titration mit Permanganat:

Sulfit, Dithionat	1 Mol. = 2 Äq. Thiosulfat
Thiosulfat, Trithionat	1 Mol. = 8 Äq. Thiosulfat
Tetrathionat	1 Mol. = 14 Äq. Thiosulfat

Das Ozon wurde durch Hindurchleiten eines Sauerstoffstromes durch einen Siemens'schen Ozonisator dargestellt. Als Ozonisator wurde der von Riesenfeld und Mau[1] beschriebene Ozonisator I benutzt. Seine Form ist aus Fig. 2 ersichtlich; die Länge der beiden Ozonisatorröhren betrug 35 cm, die Funkenlänge 0.35 cm.

Um einen bei allen Versuchen möglichst konstanten Prozentgehalt an Ozon zu erhalten, wurde die gleiche Primärspannung (440 Volt), Stromstärke (0.5 Amp.) und Wechselzahl (67) innegehalten; es wurde der gleiche Transformator (etwa 10000 Volt im Sekundärkreis) und derselbe Ozonisator benutzt. Auch die Temperatur des Ozonisators und die Durchleitungsgeschwindigkeit wurde möglichst konstant gehalten. Letztere wurde so gewählt, daß der Ozonstrom gesättigt war.

Eine Anzahl früherer Versuche hatte gezeigt, daß die Änderung der Ozonkonzentration mit der Durchströmungsgeschwindigkeit bei jedem Ozonisator (bei konstanter Spannung, Stromstärke, Wechselzahl usw.) den gleichen charakteristischen Verlauf zeigt. Mit sinkender Durchströmungsgeschwindigkeit steigt die Ozonausbeute zunächst rasch an und wird dann konstant. Die Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Durchströmungsgeschwindigkeit (Blasenzahl pro Minute) bei dem für die folgenden Versuche dienenden Ozonisator gibt Tabelle 1 und Fig. 1 wieder.

Tabelle 1.

Blasen pro Min.	ccm Thiosulfat	ccm Ozon in 1037.6 ccm Gas[2]
520	14.9	32.7
450	18.2	40.0
375	19.9	43.7
240	20.9	45.9
150	20.1	44.1

Das Sättigungsgebiet beginnt also bei etwa 350 Blasen pro Minute. Indem man nun die Durchleitungsgeschwindigkeit nicht 350 Blasen pro Minute (1 Liter in etwa 20 Minuten) überschreiten ließ, erhielt man einen Ozongehalt von anfangs 45 ccm, der aber innerhalb der ersten Tage stieg und später auf etwa 50 ccm kon-

[1] Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wissenschaften 1911, Nr. 19.

[2] Dieses ist das Volumen des Ozon-Sauerstoffgemisches, das zu den folgenden Versuchen diente.

stant blieb. Der Ozongehalt wurde zur Kontrolle zwei- bis dreimal wöchentlich bestimmt.

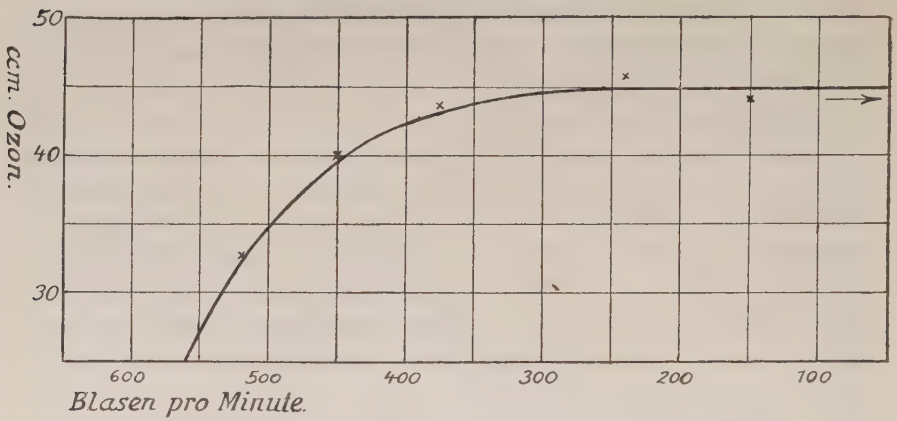


Fig. 1.

Apparatur.

Den Hauptbestandteil des Apparates (Fig. 2) bildeten zwei Glasballons, *A* von 1037.6 ccm, *B* von 1062.0 ccm; das Inhaltsverhältnis war so gewählt, daß das Volumen *A* des trockenen Gases dem Volumen *B* des feuchten Gases bei mittlerer Temperatur (18°) und Druck (736 mm Hg) entsprach. Zwischen beiden Glasballons befanden sich drei Waschflaschen: 1, 2 und 3 von je 50 ccm Inhalt, in welchen das Gas auf die zu untersuchende Substanz einwirkte, alles aus Glas an Glas verschmolzen. Die Spirale *D* diente zur Vorkühlung des Gases bei Versuchen bei 0°. Als Sperrflüssigkeit für das Ozon in Ballon *A* wurde konzentrierte Schwefelsäure,[1] für den Sauerstoff in Ballon *B* destilliertes Wasser benutzt. Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, von organischen Verunreinigungen durch eine Lösung von Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet.

[1] Nach Versuchen von Harries, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **18** (1911), 129, wird konzentriertes Ozon von konzentrierter Schwefelsäure etwas katalytisch zersetzt. Das bei diesen Versuchen verwandte Ozon war so verdünnt, daß kaum noch eine Zersetzung zu erwarten war. Aber auch wenn Zersetzung einträte, würde, da bei allen Versuchen das Ozon gleichlange Zeit mit der Schwefelsäure in Berührung war, der hierdurch herbeigeführte Fehler für alle Versuche gleich groß sein und aus der Rechnung herausfallen.

Die Versuche verliefen nun in folgender Weise: Nachdem der Ballon *A* mit Schwefelsäure und der ganze Apparat bis an die Waschflaschen mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllt war, wurden die Hähne *c* und *e* geschlossen und *d* geöffnet; durch den Druck des Sauerstoffes aus der Bombe wurde die Schwefelsäure in die Vorratsflasche gepreßt. Sobald der Ballon *A* bis zur unteren Marke mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllt war, wurden die Hähne *a* und *d* geschlossen und *b* geöffnet um Atmosphärendruck einzustellen. Das so abgemessene Volumen wurde auf 0° und 760 mm Hg reduziert, z. B.: 1037.6 ccm bei 20° und 741.3 mm = 939.5 ccm bei 0° und 760 mm. Inzwischen war der Ballon *B* durch Ansaugen bis zum Hahn *f* mit Wasser gefüllt und die erste Waschflasche mit 10 ccm der zu untersuchenden Substanz, z. B. 30%iger Jodkaliumlösung beschickt; in die letzte Waschflasche kamen immer einige Kubikzentimeter Jodkaliumlösung, um evtl. die letzten Spuren Ozon zu absorbieren; das U-Rohr *E* war mit Natronkalk gefüllt, um das bei einigen Versuchen gebildete Kohlendioxyd oder Schwefeldioxyd zu binden. Nun wurde das Gas langsam übergeleitet. Sobald im

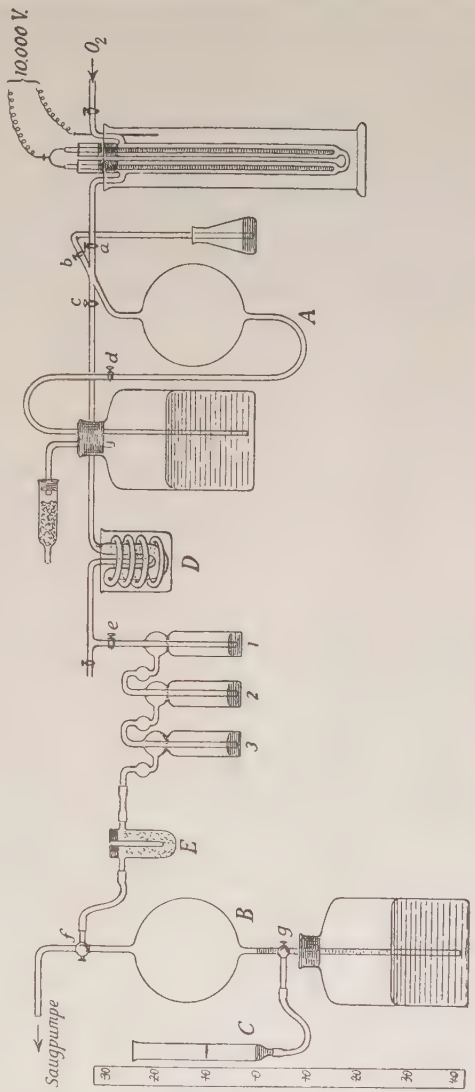


Fig. 2.

Ballon *A* die Schwefelsäure wieder an der oberen Marke stand, wurde Hahn *d* geschlossen und mit dem Niveaurohre *C* Atmosphärendruck eingestellt. Dann wurde Hahn *f* geschlossen und das Niveaurohr solange gehoben oder gesenkt, bis das Wasser in Ballon *B* genau bis zur unteren Marke stand, und der Über- oder Unterdruck abgelesen. Bei dem oben erwähnten Versuch herrschte kein Druckunterschied; das gab: 1062.0 ccm bei 20° und 741.3 mm feucht = 939.0 ccm bei 0° und 760 mm trocken, also eine Volumenabnahme (*P*) von 0.5 ccm. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat zurücktitriert, wozu hier 23.8 ccm Thiosulfat (0,196 norm.) erforderlich waren, entsprechend 52.26 ccm Ozon (*Q*). Die Oxydationszahl x wird dann berechnet nach der Formel:

$$x = \frac{2P}{Q} + 1,$$

war in diesem Fall also

$$x = \frac{2 \times 0.5}{52.26} + 1 = \mathbf{1.02.}$$

Sulfidlösungen.

a) Natriumsulfid.

Zunächst wurde die Oxydation wässeriger Sulfidlösungen durch Ozon untersucht. Zu diesen Versuchen dienten eine zweifach- und eine halbmolare Natriumsulfidlösung, die durch Auflösen des mit 9 aq. kristallisierenden Salzes in destilliertem Wasser unter Luftabschluß hergestellt wurde. Die Lösung blieb wasserhell, sodaß sich höchstens Spuren von Polysulfid gebildet haben, denn größere Mengen Polysulfid hätten sich durch Gelbfärbung verraten. Zu jedem Versuche dienten 10 ccm einer der oben genannten Lösungen. Die Versuchsergebnisse sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 2).

Durchleiten von ozonfreiem Sauerstoff durch die Natriumsulfidlösung gab keine merkliche Volumenabnahme des Sauerstoffes, so daß dieser für sich in unserer Versuchsanordnung nicht merklich auf Sulfid einwirkt.

Um qualitativ zu untersuchen, welche Oxydationsprodukte entstehen, wurde die Sulfidlösung nach dem Durchleiten des Ozons mit Zinkacetat versetzt; hierdurch fällt das überschüssige Sulfid als Zinksulfid aus; der Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat schied aus Jodkaliumlösung kein Jod aus, enthielt also kein Ozonid, Wasser-

Tabelle 2.

Versuchsnummer	43	44	45	51	52	53	56	69	48	57	67	Mittel
Konz. d. Sulfidlösg.	2 Mol.	2 Mol.	2 Mol.	$\frac{1}{2}$ Mol.	$\frac{1}{2}$ Mol.	$\frac{1}{2}$ Mol.	$\frac{1}{2}$ Mol.	$\frac{1}{2}$ Mol.	$\frac{1}{2}$ Mol.	$\frac{1}{2}$ Mol.	$\frac{1}{2}$ Mol.	—
Temp. d. Lösung	20°	20°	20°	20°	20°	21°	21°	21°	0°	0°	0°	—
Barometerstand (mm Hg) (korrig. auf 0°)	735.8	735.8	736.0	741.5	741.5	740.2	740.1	736.8	735.9	740.4	736.6	—
Temp. der gemess. Gase	20°	20°	20°	20°	20°	21°	21°	21°	20°	21°	20°	—
Gemess. Unterdruck in Ballon B (mm H_2O)	490	490	410	470	480	455	490	445	465	430	480	—
Volumenabnahme (P) in ccm	47.4	47.4	39.7	45.5	46.4	45.3	48.6	44.3	45.2	42.9	46.6	—
Angew. Ozon (Q) in ccm O_3	47.0	47.0	47.0	51.3	51.3	51.0	50.2	52.0	51.3	50.2	52.0	—
Oxydationszahl $\left(\frac{2P}{Q}+1\right)$	3.02	3.02	2.70	2.77	2.80	2.78	2.93	2.70	2.74	2.70	2.77	2.81

stoffsuperoxyd oder Persulfat; dagegen entfärbte es Jodlösung und Permanganatlösung und entwickelte beim Ansäuern Schwefeldioxyd unter Schwefelabscheidung, was auf Thiosulfat und Sulfit hinweist.

Quantitativ bekam man aber mit neutralem Zinksalz keine genauen Resultate, da basische Zinksulfite zum Teil mit dem Zinksulfid ausfallen. Die quantitative Trennung des Sulfids von Sulfit und Thiosulfat gelang mit ammoniakalischer Zinklösung, am besten dargestellt durch Lösen von reinem Zink in Salzsäure und Zusetzen von Ammoniak, bis sich der zuerst bildende Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder gelöst hat; der Überschuß an Chlorammonium verhindert das kolloidale Ausfallen des Zinksulfides.

Zum Trennen von Sulfit und Thiosulfat wurde die Lösung nach dem Abfiltrieren des Sulfidniederschlages mit Strontiumnitrat versetzt: Strontiumsulfit fiel aus und Thiosulfat blieb in Lösung; der Niederschlag löste sich fast vollkommen in Salzsäure auf, enthielt also nur Spuren von Sulfat. Diese rühren wohl nicht von der Ozonoxydation, sondern von der Oxydation durch Luftsauerstoff beim Ausfällen und Abfiltrieren des Sulfits her.

Nun wurde die ursprüngliche Sulfidlösung, der Zinksulfidniederschlag, der Strontiumsulfitniederschlag und das das Thiosulfat enthaltende Filtrat je mit einem Überschuß von Jodlösung versetzt und mit Thiosulfatlösung zurücktitriert; hierbei wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 3.

Versuchsnummer	56		69		Mittel (abgerundet)
Oxydationszahl	2.93		2.70		
	Äq.	Mol.	Äq.	Mol.	Mol.
Angewandt Ozon	23.0	11.5	24.6	12.3	12.0
Angewandt Sulfid	52.3		52.3		
Zurückgefunden Sulfid	24.0		23.3		
Verbraucht Sulfid	28.3	14.15	29.0	14.5	14.5
Gefunden Sulfit	10.8	5.4	8.4	4.2	5.0
Gefunden Thiosulfat	4.5	4.5	5.2	5.2	5.0
Gefunden Sauerstoff (O_2) (ber. a. d. Oxydationszahl)		0.4		1.85	1.0

Aus den Mittelwerten ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:

$$14.5\,Na_2S + 12\,O_3 = 5\,Na_2SO_3 + 5(Na_2S_2O_3 + Na_2O) + 1.0\,O_2$$

Links $14.5\,Na_2S$, 36 O-Atome; rechts $15\,Na_2S$, 37 O-Atome.

Die Zahlen auf der linken und rechten Seite der Gleichung stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein; das zeigt, daß sich außer Sulfit und Thiosulfat kein Oxydationsprodukt gebildet hat.

Obige Versuche waren bei 20° gemacht. Ein anderes Resultat bekommt man, wenn man Ozon bei 0° auf dieselbe Sulfidlösung einwirken läßt: die Oxydationszahl bleibt dieselbe, man verbraucht aber viel mehr Äquivalente Thiosulfat bei der Titration des letzten Filtrates, welches das gebildete Thiosulfat enthalten soll; die gebildete Sulfitmenge bleibt nahezu ungeändert. So ergaben zwei Versuche:

Tabelle 4.

Versuchsnummer	57		67	
Oxydationszahl	2.70		2.77	
	Äq.	Mol.	Äq.	Mol.
Angewandt Ozon	22.9	11.45	24.6	12.3
Angewandt Sulfid	52.3		52.3	
Zurückgefunden Sulfid	28.0		22.7	
Verbraucht Sulfid	24.3	12.15	29.6	14.8
Gefunden Thiosulfat (?)	10.45		11.65	
Gefunden Sulfit	9.2	4.6	9.6	4.8
Gefunden Sauerstoff (O_2) (ber. a. d. Oxydationszahl)		1.75		1.25

Die bei diesen Versuchen erhaltenen 10.45 und 11.65 Äquivalente können keinen 10.45 und 11.65 Molen Thiosulfat entsprechen, denn dafür brauchte man 2×10.45 oder $2 \times 11.65 = 21.9$ oder 23.3 Atome Schwefel, während in den angewandten 12.15 bzw. 14.8 Molen Sulfid nur 12.15 bzw. 14.8 Atome Schwefel vorhanden waren. Diese Lösungen müssen daher noch ein Salz einer anderen Schwefel-Sauerstoffverbindung enthalten, welche lösliche Zink- und

Strontiumsalze bildet und von Jod bis zu Sulfat oxydiert wird. Wenn man das Verhältnis der Mengen noch in der Lösung vorhandener S- und O-Atome (nach Abzug der für die Na-Atome zur Bildung von Na_2O erforderlichen O-Atome) berechnet, findet man $S:O = 1:1.13$. Dieses führt zur Annahme, daß sich neben Thiosulfat ($S:O = 1:1$) noch Hydrosulfit ($Na_2S_2O_4$; $S:O = 1:1.5$) gebildet hat. Diese Schwefel-Sauerstoffverbindung bildet verhältnismäßig beständige, wasserlösliche Zink- und Erdalkalisalze und wird von Jod bis zu Sulfat oxydiert (Bernthsen).[1]

Auch durch chemische Reaktionen konnte Hydrosulfit in der Lösung nachgewiesen werden, und zwar mittels seiner reduzierenden Eigenschaften Silbersalzen gegenüber. Hierzu wurde die bei 0° mit Ozon behandelte Sulfidlösung mit konzentrierter Zinksulfatlösung versetzt und der Zinksulfidniederschlag abfiltriert; zum Filtrate wurden einige Tropfen Silbernitratlösung gegeben; der zuerst auftretende Niederschlag von Silbersulfit und Silberthiosulfat löst sich sofort wieder; die Lösung wird aber bald violettfarbig und scheidet kolloidales Silber ab, welches nach einigen Stunden als amorphes Pulver zu Boden fällt. Kontrollversuche mit Sulfit- und Thiosulfatlösungen ergaben keine Silberausscheidung, solange man nur so wenig Silbernitratlösung zugibt, daß sich die löslichen Komplexverbindungen bilden. Viel unsicherer als die eben erwähnte Reaktion mit Silbersalz zeigte sich durch Kontrollversuche die Indigoreaktion. Sowohl Natriumsulfid wie ammoniakalische Zinksulfatlösung entfärbten an sich schon Indigolösung. Infolgedessen konnte Hydrosulfit weder vor der Trennung durch Zinksulfat noch nachher mittels Indigo sicher nachgewiesen werden.

Da sich also bei dieser Reaktion neben Sulfit und Thiosulfat auch etwas Hydrosulfit gebildet hat, findet man als Reaktionsgleichung aus den Mittelwerten der in Tabelle 4 gegebenen Zahlen:

$$13.5\,Na_2S + 12\,O_3 = 5\,Na_2SO_3 + 1.5\,O_2 + 1.25\,Na_2S_2O_4 + 3\,Na_2S_2O_3 + 4.25\,Na_2O$$

Links $13.5\,Na_2S$; 36 O-Atome; rechts $13.5\,Na_2S$; 36.25 O-Atome.

Die Oxydationszahl ist sowohl bei 20° als bei 0° im Mittel gleich 2.81 (siehe Tabelle 2). Die wahrscheinlichste Annahme zur Erklärung dieser Zahl ist, daß sie praktisch gleich 3 ist und daß der beobachtete Wert nur deshalb unter 3 liegt, weil etwas Ozon

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1881), 439.

von Natriumhydroxyd katalytisch zerstört wird. Letzteres muß sich bilden, sobald eine Monoschwefelverbindung in eine Dischwefelverbindung (hier Sulfid in Thiosulfat bzw. Hydrosulfit) übergeht; außerdem oxydiert sich Sulfidlösung langsam an der Luft, wobei auch Natriumhydroxyd entsteht.[1]

Um zu ermitteln, welchen Einfluß der Zusatz von Natronlauge auf die Oxydationszahl hat, wurden zu je 20 ccm 1-mol Natriumsulfidlösung 1 ccm, 5 ccm und 10 ccm $^1/_2$-mol Natronlauge zugesetzt. Hierbei erhielt man folgende Zahlen:

Tabelle 5.

Versuchsnummer	87	91	96	94	95	98	100
Zus. v. $^1/_2$ mol NaOH in ccm	0	1	1	5	5	10	10
Temp. der Lösung . . .	20°	18°	17°	16°	15°	19°	19°
Barometerstand in mm Hg (korrig. auf 0°)	748.0	722.4	719.1	717.8	718.2	725.0	737.0
Temp. d. gemess. Gase . .	20°	18°	17°	16°	15°	19°	19°
Gemess. Unterdr. in Ballon B in mm H_2O	615	580	580	540	520	475	470
Volumenabnahme (P) in ccm	59.0	54.0	53.3	48.8	45.3	47.3	44.3
Angew. Ozon (Q) in ccm O_3	58.2	58.2	58.2	58.2	58.2	58.2	58.2
Oxydationszahl $\left(\frac{2P}{Q}+1\right)$.	3.03	2.85	2.83	2.67	2.56	2.62	2.52
Mittel		2.84		2.61		2.57	

Je größer die Konzentration an OH' ist, um so niedriger liegt also — wie zu erwarten — die Oxydationszahl. Die obige Annahme, daß die Abweichung der gefundenen von der Zahl 3 einer katalytischen Ozonzersetzung durch Natriumhydroxyd zuzuschreiben ist, erscheint hierdurch gerechtfertigt.

Über den Reaktionsverlauf lassen sich folgende Annahmen machen.

Bei der Oxydation von Sulfid mit Ozon bilden sich nebeneinander Sulfit und Thiosulfat, außerdem bei tiefer Temperatur geringe Mengen Hydrosulfit.

Die Bildung von Sulfit kann primär nach der Gleichung

$$Na_2S + O_3 = Na_2SO_3$$

erfolgen.

Thiosulfat kann primär aus Sulfid und Ozon gebildet werden:

$$2Na_2S + {}^4/_3\,O_3 = Na_2S_2O_3 + Na_2O\,.$$

[1] Die Oxydation erfolgt aber so langsam, daß Sauerstoff bei raschem Durchleiten keine merkbare Volumenabnahme gibt (siehe S. 12).

Die Umsetzungsgleichung wäre dann recht kompliziert. Man wird daher eher annehmen, daß es sekundär aus Sulfid, Sulfit und Ozon nach der Formel

$$Na_2S + Na_2SO_3 + {}^1/_3O_3 = Na_2S_2O_3 + Na_2O$$

entsteht. Eine analoge Bildung wäre die von Spring[1] beschriebene Darstellung von Thiosulfat aus äquivalenten Mengen Sulfid, Sulfit und Jod.

Eine dritte Annahme für die Bildung von Thiosulfat wäre die direkte Reduktion von gebildetem Sulfit durch überschüssiges Sulfid nach der Gleichung:

$$4Na_2SO_3 + 2Na_2S = 3Na_2S_2O_3 + 3Na_2O\,.$$

Für die Bildung von Hydrosulfit kann man erstens annehmen, daß sie auch primär verläuft nach

$$2Na_2S + {}^5/_3O_3 = Na_2S_2O_4 + Na_2O\,.$$

Da das Hydrosulfit spontan in Thiosulfat und Sulfit zerfällt,

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$$
$$Na_2S_2O_5 + Na_2O = 2Na_2SO_3,$$

könnte man dann auch annehmen, daß das Thiosulfat und ein Teil des Sulfits in dieser Weise sekundär gebildet werden. Daß alles Sulfit durch diese Reaktion entsteht, ist ausgeschlossen, denn dann müßte man das Verhältnis Thiosulfat : Sulfit = 1 : 2 finden, während 1 : 1 (bei 20°) und 3 : 5 (bei 0°) gefunden wurden. Die primäre Bildung von Hydrosulfit ist auch an sich unwahrscheinlich infolge der komplizierten Umsetzungsgleichung. Man wird daher mehr zu der Annahme neigen, daß das Hydrosulfit auch durch direkte Reduktion von gebildetem Sulfit durch überschüssiges Sulfid entsteht nach der Gleichung:

$$5Na_2SO_3 + Na_2S = 3Na_2S_2O_4 + 3Na_2O\,.$$

Auch die gewöhnliche Darstellungsmethode für Hydrosulfit ist die Reduktion von Sulfit, und zwar mit metallischem Zink.

Die Hauptreaktion bei der Einwirkung von Ozon auf Sulfide ist also die Bildung von Sulfiten durch direkte Anlagerung von Ozon. Wahrscheinlich entsteht zunächst ein außerordentlich in-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7 (1874), 1159.

stabiles und daher nicht faßbares Ozonid, das sich momentan in Sulfit umlagert:

$$Na_2S + O_3 = [Na_2S.O_3] = Na_2SO_3 .$$

Daneben entsteht entweder durch direkte Reduktion der Sulfite durch die Sulfide oder unter der Mitwirkung von Ozon Thiosulfat und in geringer Menge auch Hydrosulfit.

b) Natriumhydrosulfid.

Zu diesen Versuchen diente eine halbmolare Natriumhydrosulfidlösung, dargestellt durch Sättigen einer entsprechenden Natriumsulfidlösung mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung wurde alsbald gelblich, enthielt also Polysulfid.

Beim Durchleiten des Ozons durch diese Lösung entwich sehr viel Schwefelwasserstoff, welcher zur quantitativen Bestimmung in der zweiten Waschflasche in Kalilauge aufgefangen wurde. Schwefelabscheidung fand in der Hydrosulfidlösung nicht statt, auch wurde keine stärkere Gelbfärbung von zu Polysulfid gelöstem Schwefel beobachtet.

Die Bestimmungen der Oxydationszahl sind in der folgenden Tabelle angeführt.

Tabelle 6.

Versuchsnummer	63	70	65	68
Temperatur der Sulfidlösung	19°	21°	0°	0°
Barometerstand (mm Hg) (auf 0° korrig.)	736.8	735.7	736.8	738.4
Temperatur der gemessenen Gase . .	19°	21°	19°	20°
Gemess. Unterdruck in Ballon B (mm H_2O)	490	390	260	330
Volumenabnahme (P) in ccm	46.2	39.3	24.0	32.1
Angew. Ozon (Q) in ccm O_3	52.5	52.5	52.5	52.5
Oxydationszahl $\left(\frac{2P}{Q} + 1\right)$	2.76	2.50	1.91	2.20

Die Trennung und Bestimmung der verschiedenen Reaktionsprodukte wurden auf dieselbe Weise wie beim neutralen Sulfid vorgenommen. Die Titration ergab für 20° und 0° folgende Resultate.

Tabelle 7.

Versuchsnummer	70		68	
Temperatur	20°		0°	
Oxydationszahl	2.50		2.20	
	Äq.	Mol.	Äq.	Mol.
Verbraucht Ozon	24.6	12.3	23.9	11.95
Verbraucht Sulfid	30.8	15.4	21.32	10.66
Gefunden Sulfit	5.66	2.83	4.2	2.1
Gefunden Thiosulfat (?)	12.8		15.0	
Gefunden Sauerstoff (O_2) (ber. a. d. Oxydationszahl		3.0		4.8

Hier findet man schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Stelle, wo man das Thiosulfat erwarten sollte, eine zu hohe Äquivalentzahl, bei 0° aber in noch höherem Maße. Es liegt nahe, auch hier die Bildung von Hydrosulfit anzunehmen. Diese Annahme ließ sich in der bei 0° untersuchten Lösung durch chemische Reaktionen (siehe S. 15) bestätigen. Die bei Zimmertemperatur untersuchte Lösung enthielt aber so wenig Hydrosulfit, daß hier das Ergebnis der qualitativen Untersuchung zweifelhaft blieb. Die Umsetzungsgleichungen sind nach den oben angeführten Analysenresultaten folgendermaßen zu formulieren:

Bei 0°:

$$11\,Na_2S + 12\,O_3 = 5\,O_2 + 2\,Na_2SO_3 + 2\,Na_2S_2O_4 + 2.5\,Na_2S_2O_3 + 4.5\,Na_2O.$$

Links: $11\,Na_2S$, 36 O-Atome; rechts: $11\,Na_2S$, 36 O-Atome.

Bei 20°:

$$15\,Na_2S + 12.5\,O_3 = 3\,O_2 + 3\,Na_2SO_3 + 1{,}5\,Na_2S_2O_4 + 4.5\,Na_2S_2O_3 + 6\,Na_2O.$$

Links: $15\,Na_2S$, 37.5 O-Atome; rechts: $15\,Na_2S$, 40,5 O-Atome.

Im wesentlichen verhält sich also das Hydrosulfid wie ein Gemisch von Sulfid und Schwefelwasserstoff. Das Ozon wirkt nur auf das Sulfid ein, der Schwefelwasserstoff entweicht gasförmig.

Die Erklärung der Erscheinung, daß die Oxydationszahl bei Hydrosulfidlösungen niedriger liegt als bei Sulfidlösungen, konnte nicht gefunden werden. Es liegt nahe, als Ursache eine katalytische Zerfallsreaktion anzunehmen, welche neben der gemessenen Umsetzung erfolgt.

c) Natrium-Polysulfid.

Die Polysulfidlösungen wurden durch Auflösen einer entsprechenden Menge Schwefelblumen in Monosulfidlösung erhalten. Und zwar wurde in einer halbmolaren Natriumsulfidlösung soviel Schwefel gelöst, daß die erhaltenen Lösungen annähernd die Molekularzusammensetzung Na_2S_3 und Na_2S_4 enthielten.

Tabelle 8.

Versuchsnummer	86	87	92	101	102
Gehalt an Polysulfid		Na_2S_3		Na_2S_4	
Temperatur der Lösung	20°	20°	18°	18°	16°
Barometerstand (mm Hg) (auf 0° korrig.)	748.0	748.0	722.4	737.8	740.6
Temperatur der gemessenen Gase	20°	20°	18°	18°	16°
Gemess. Unterdr. in Ballon B (mm H_2O)	540	615	570	480	480
Volumenabnahme (P) in ccm	51.0	59.0	53.1	44.0	41.9
Angew. Ozon (Q) in ccm O_3	58.2	58.2	58.2	58.2	58.2
Oxydationszahl	2.76	3.03	2.83	2.51	2.44
Mittel		2.87		2.48	

Die Bestimmungen der Oxydationszahl sind in der vorstehenden Tabelle angeführt (Tab. 8).

Bei der Tetrasulfidlösung fand eine Ausscheidung von festem Schwefel statt, bei der Trisulfidlösung nicht. Da die Oxydationszahl bei der Trisulfidlösung im Mittel 2.87, bei der Tetrasulfidlösung im Mittel 2.48 beträgt, kann man annehmen, daß diese niedrigere Oxydationszahl eine Folge der katalytischen Zersetzung von Ozon durch Schwefel ist. Vermeidet man die Störung durch Schwefelausscheidung, so erhält man also bei Polysulfidlösungen ebenso wie bei Monosulfidlösungen eine Oxydationszahl von nahezu 3.

Dieses Ergebnis weicht von dem der Brodieschen Versuche ab. Brodie fand für Natriumpolysulfid die Oxydationszahl 2.13, für Bariumpolysulfid die Oxydationszahl 2.00. Da er weder angibt wie er sich die Lösungen hergestellt hat, noch welchen Gehalt an Polysulfid-Schwefel sie enthielten, so läßt sich die Ursache der Abweichungen nicht ermitteln. Einen Fingerzeig hierfür gibt vielleicht die Beobachtung, daß Natriumtetrasulfidlösungen, welche etwa drei Monate aufbewahrt waren, in denen also Zersetzungen und Oxydationen erfolgt waren, nur noch die Oxydationszahlen 2.33 und 2.35 gaben. Es ist also möglich, daß die von Brodie zu seinen Versuchen benutzten Lösungen nicht ganz rein waren und daß sich hierdurch die Abweichung seiner Resultate erklärt.

Thiosulfatlösungen.

a) Natriumthiosulfat in neutraler Lösung.

Brodie hat die Wirkung von Ozon auf Lösungen dieses Salzes von verschiedener Konzentration untersucht und immer die Oxydationszahl 8 gefunden. Da diese Zahl durch Vorversuche bestätigt werden konnte, wurde bei den quantitativen Versuchen mit neutralem Thiosulfat die verbrauchte Ozonmenge aus der Volumenabnahme berechnet.

Zu diesen Versuchen diente eine einfach-molare Natriumthiosulfatlösung.

Durch einen Vorversuch mit ozonfreiem Sauerstoff wurde festgestellt, daß dieser eine Volumenabnahme von etwa 1 ccm erleidet; dieser Betrag wurde als Korrektur in Rechnung gebracht.

Dann ergab Ozon folgende Volumenabnahme (Tab. 9).

Bei Kontrollbestimmungen mit Jodkaliumlösung wurden bei Versuch 33—36 zwischen 23,5 und 24,5 ccm Thiosulfat verbraucht.

Tabelle 9.

Versuchsnummer	33	34	36	30c	30a	31
Barometerstand (mmHg) (korr. a. 0°)	740.5	740.5	738.8	728.5	728.5	740.6
Temperatur	21°	21°	20°	19°	19°	20°
Gemess. Unterdr. i. Ball. B (mm H_2O)	530	560	540	272	315	490
Volumenabnahme in ccm (korrig. auf Sauerstoff)	51.5	54.3	51.2	21.6	28.7	46.3
Nach Oxydationszahl 3 entspr. dieses ccm Thiosulfat (Äq. Ozon)	23.45	24.73	23.32	9.84	13.06	21.1

Während dieser Versuchsreihe war zufällig der Ozonisator etwas feucht geworden und lieferte daher bei einem Teil der Versuche (30c, 30a und 31) nur $2^1/_2$- bis 4%iges Ozon.

Die qualitative Bestimmung ergab, daß die Thiosulfatlösung nach dem Durchleiten des Ozons sauer reagiert und nach Schwefeldioxyd riecht. Mit Strontiumchlorid gibt sie einen Niederschlag, der sich nicht vollständig in Salzsäure auflöst, also Bildung von Sulfat; und endlich nach Fällung mit Bariumchlorid und Abfiltrieren, nachdem auch das Bariumthiosulfat auskristallisiert ist, entfärbt das Filtrat Jodlösung nicht, wohl aber Permanganatlösung beim Kochen, also Bildung von Dithionat.

Die quantitative Bestimmung wurde in dieser Versuchsreihe derart vorgenommen, daß nicht zuerst das gebildete Sulfit von dem überschüssigen Thiosulfat getrennt wurde, sondern daß die Lösung nach dem Durchleiten des Ozons gleich mit Jod und Thiosulfat titriert wurde. Wenn kein Sulfit entstanden war, fand man direkt wieviel Thiosulfat verbraucht wurde; wenn dagegen Sulfit entstanden war, fand man nur den scheinbaren Verbrauch an Thiosulfat, da für ein Mol Thiosulfat ein Mol Sulfit, oder für ein Äquivalent Thiosulfat zwei Äquivalente Sulfit entstehen. (Näheres s. S. 23.)

Im folgenden sind die Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 10.

Versuchsnummer	30c		30a		31		33	
Volumenabnahme d. Oz. (in ccm)	21.6		28.7		46.3		51.5	
	Äq.	Mol.	Äq.	Mol.	Äq.	Mol.	Äq.	Mol.
Verbraucht Ozon	9.84	4.92	13.06	6.53	21.09	10.54	23.45	11.72
Angew. Thiosulfat	47.72		47.72		47.72		47.72	
Zurückgefunden Thiosulfat .	45.04		44.08		39.32		36.32	
Verbraucht Thiosulfat . . .	2.68	2.68	3.64	3.64	8.40	8.40	11.4	11.4
Verbr. Mol. Thiosulfat pro Mol. Ozon	0.44		0.56		0.80		0.97	

Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszisse die Ozonkonzentration, als Ordinate die Anzahl Mole Thiosulfat, die pro Mol Ozon scheinbar verbraucht werden, auf, so erhält man eine Kurve

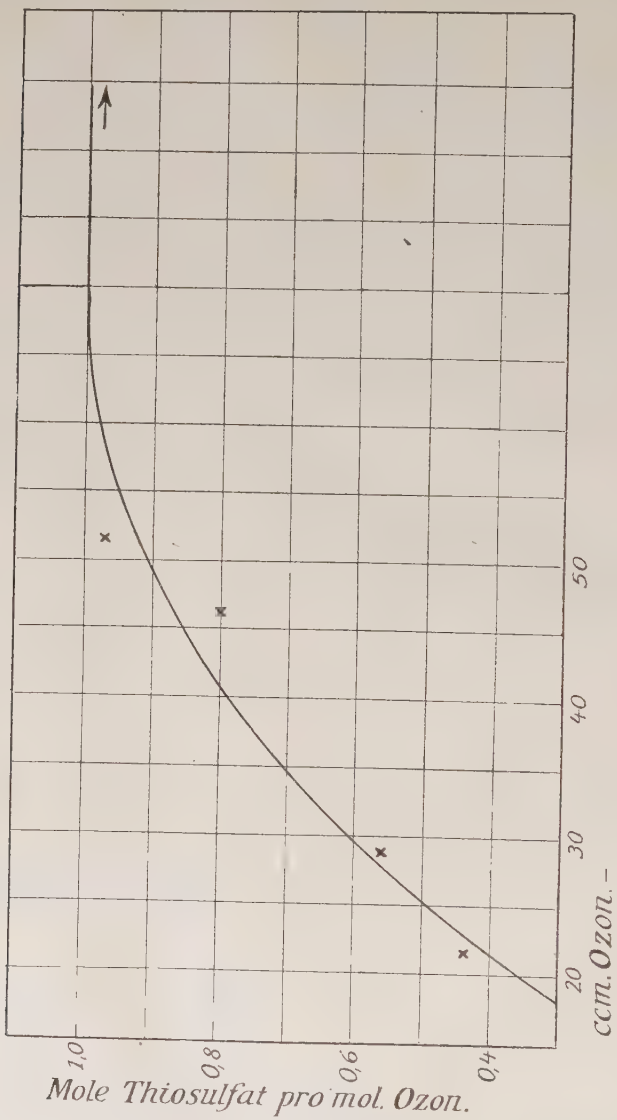


Fig. 3.

(Fig. 3), die zunächst steil ansteigt und bei hoher Ozonkonzentration der Abszisse parallel verläuft. In diesem Gebiete wird für 1 Mol Ozon je 1 Mol Thiosulfat scheinbar verbraucht.

Versetzt man aber die Thiosulfatlösung vor dem Ozonisieren mit Strontiumchlorid, so entsteht bei der Ozonisation ein Niederschlag von Strontiumsulfit und Strontiumsulfat. Wird dieser nach Beendigung der Ozonisation abfiltriert und in Wasser aufgeschlemmt, und diese Suspension und das Filtrat getrennt mit Jodkalium und Thiosulfat titriert, so erhält man folgende Werte:

Tabelle 11.

Versuchsnummer	36	
Volumenabnahme d. Ozon (in ccm)	51.2	
	Äq.	Mol.
Verbraucht Ozon	23.3	11.7
Angewandt Thiosulfat	47.7	
Zurückgef. Thiosulfat: a) Filtrat	35.6	
b) Niederschlag	24.1	
Summe	59.7	
Verbraucht Thiosulfat	−12.0	−12.0
Verbraucht Mol Thiosulfat pro Mol Ozon	−1.03	

Dieser Reaktionsverlauf läßt sich folgendermaßen erklären:

Aus Thiosulfat und Ozon bildet sich einerseits Dithionat nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + O_3 = Na_2S_2O_6 \qquad (1)$$

andererseits Sulfat und Schwefeldioxyd nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + O_3 = Na_2SO_4 + SO_2. \qquad (2)$$

Beide Reaktionen verlaufen nebeneinander, aber mit verschiedener Geschwindigkeit. Wenn die ganze Reaktion nach Gleichung (1) verliefe, würde man bei der Titration mit Jod finden, daß pro Mol Ozon 1 Mol oder 1 Äquivalent Thiosulfat verbraucht worden ist; wenn dagegen die ganze Reaktion nach Gleichung (2) verliefe, würde allerdings auch 1 Mol Thiosulfat verbraucht, dafür aber 1 Mol Sulfit entsprechend 2 Äquivalenten Thiosulfat gebildet werden, also insgesamt 1 Äquivalent Thiosulfat hinzukommen; man kann daher bei gleichzeitigem Verlauf beider Reaktionen für den scheinbaren Verbrauch an Thiosulfat pro Mol Ozon die Werte +1 bis −1 erwarten.

Wenn diese Annahme richtig ist, muß die Reaktion durch Zugabe einer Substanz, welche eines der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch entfernt, derart beeinflußt werden, daß die betreffende Reaktion beschleunigt wird. In unserem Falle kann dieses durch Zugabe von Strontiumchlorid geschehen. Strontiumthiosulfat und Strontiumdithionat sind in Wasser löslich, Strontiumsulfit und Strontiumsulfat sind unlöslich. Letztere fallen daher aus der Lösung

aus, und die Reaktion muß vollständig nach Gleichung (2) verlaufen. Daß dieses der Fall ist, zeigt der oben angeführte Versuch 36 (Tabelle 11).

Die Erscheinung, daß, wie besonders aus der graphischen Darstellung ersichtlich, die Reaktion bei hohen Ozonkonzentrationen fast vollständig nach Gleichung (1), bei niedrigeren zum Teil nach Gleichung (2) verläuft, erklärt sich dadurch, daß von den Reaktionsprodukten Dithionat das metastabilere, Sulfat und Schwefeldioxyd das stabilere Produkt ist. Im allgemeinen bildet sich bei tieferer Temperatur und größerer Reaktionsgeschwindigkeit (hier konzentriertere Lösung, stärkeres Ozon) vorwiegend das metastabile Produkt. Wie zu erwarten findet man bei Anwendung von konzentrierterem Ozon mehr Dithionat.

Die Annahme, daß nur Dithionat primär gebildet wird und daß dieses sekundär in Sulfat und Schwefeldioxyd zerfällt, ist nicht wahrscheinlich, da Dithionat an sich ziemlich beständig ist. Daß umgekehrt nur die Bildung von Sulfat und Schwefeldioxyd primär ist, und daß Dithionat sekundär aus Sulfat und Schwefeldioxyd gebildet wird, ist unmöglich, da Dithionat im Vergleich zu Sulfat und Schwefeldioxyd das metastabile Produkt darstellt.[1]

Sehr wahrscheinlich erscheint hingegen, daß die Bildung der drei Reaktionsprodukte nicht primär erfolgt, sondern daß sich zunächst Thiosulfat und Ozon zu einem Ozonid zusammenlagern, welches sich sekundär in verschiedener Weise, nämlich entweder in Dithionat, oder in Sulfat und Schwefeldioxyd umlagern kann. Die Reaktion verläuft dann nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + O_3 = [Na_2S_2O_3.O_3] = \begin{cases} \nearrow Na_2S_2O_6 \\ \searrow Na_2SO_4 + SO_2 \end{cases}.$$

b) Natriumthiosulfat in alkalischer Lösung.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Thiosulfatlösungen entsteht also freie schweflige Säure. Dieses wird aber verhindert, wenn man dem Reaktionsgemisch von vornherein eine Base in einer Menge zusetzt, die mehr als ausreichend ist, um die bei der Oxydation gebildete Säure zu neutralisieren. Da freies Alkali Ozon katalytisch zerstören würde, so muß man hierzu Sodalösung verwenden. Diese zersetzt allerdings auch etwas Ozon, aber nur sehr langsam, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

[1] J. Meyer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3429.

Tabelle 12.

Versuchsnummer	40	76
Angewandt Sodalösung	20 ccm 2-mol.	20 ccm $^1/_2$-mol.
Barometerstand in mm Hg (korr. auf 0°)	736.6	736.1
Temperatur	20°	23°
Gemess. Unterdr. in Ballon B (mm H_2O)	— 60	— 75
Volumenabnahme in ccm	— 5.1	— 2.0
Angewandt Ozon in ccm O_3	47.0	52.0

Durch reine Sodalösung wird also unter den in dieser Untersuchung innegehaltenen Bedingungen 5—10% des angewandten Ozons katalytisch zerstört. Wird aber ein oxydabler Stoff hinzugefügt, so wird, je rascher die Reaktionen des Ozons mit diesem Stoffe erfolgen, die katalytische Zersetzung um so geringer sein. Es ist daher fraglich, ob die katalytische Zerstörung durch Soda bei Gegenwart von oxydierbaren Substanzen, bei denen — wie bei den folgenden — die oxydierende Reaktion sehr schnell verläuft, überhaupt in Betracht kommt.

Bei Zusatz von wachsenden Mengen Sodalösung jeweils zu 10 ccm einfachmolarer Thiosulfatlösung wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle 13.

Versuchsnummer	33	75	72	73	74	32
Sodazusatz in ccm $^1/_2$-mol. Lösung .	0	5	10	15	20	25 (2-mol.)
Barometerst. in mm Hg (korr. auf 0°)	740.5	735.7	736.7	736.7	735.7	740.6
Temperatur	21°	22°	22°	23°	22°	20°
Gemess. Unterdruck in Ballon B in mm H_2O	530	365	285	244	230	246
Volumenabnahme (P) in ccm . . .	51.5	38.2	30.6	28.3	25.4	24.0
Angewandt Ozon (Q) in ccm O_3 . .	51.5	46.1	46.1	46.1	46.1	48.0
Oxydationszahl $\left(\frac{2P}{Q}+1\right)$	3	2.65	2.33	2.20	2.10	2.00

Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszisse die zu 10 ccm Thiosulfatlösung zugesetzte Menge Sodalösung, als Ordinate die Oxydationszahl auf, so erhält man folgendes Kurvenbild (Fig. 4).

Die Oxydationszahl fällt zunächst steil ab und wird dann konstant. Etwa von dem Verhältnis Thiosulfat : Soda = 1 : 1 an, findet man die Oxydationszahl 2.

Die quantitative Bestimmung der gebildeten Substanzen wurde in der Weise vorgenommen, daß die Thiosulfatlösung nach dem Durchleiten des Ozons mit Strontiumchloridlösung versetzt und der Strontium-Sulfit-Sulfatniederschlag abfiltriert wurde. Sulfat wurde nur qualitativ nachgewiesen, Sulfit durch Titration bestimmt. Im

Filtrate des Sulfit-Sulfatniederschlages wurde das überschüssige Thiosulfat durch Titration mit Jod bestimmt und Polythionat qualitativ durch gleichzeitiges Titrieren mit Permanganatlösung nach-

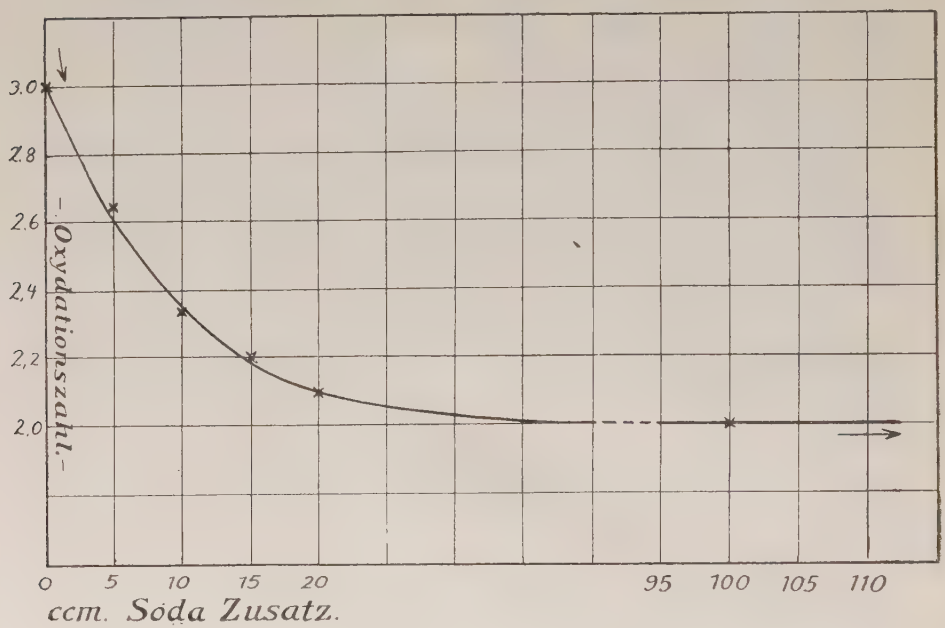


Fig. 4.

gewiesen. Quantitative Bestimmungen mit Permanganat gaben sehr unbefriedigende Resultate.

Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen sind folgende:

Tabelle 14.

Versuchsnummer	75	72	73	74
Sodazusatz in ccm	5	10	15	20
Oxydationszahl	2.65	2.33	2.20	2.10
	Äq. Mol.	Äq. Mol.	Äq. Mol.	Äq. Mol.
Verbraucht Ozon	21.0 10.50	21.0 10.5	21.0 10.5	21.0 10.5
Angewandt Thiosulfat	35.0	35.0	35.0	35.0
Zurückgefunden Thiosulfat	24.5	24.6	24.7	24.5
Verbraucht Thiosulfat	10.5 10.5	10.4 10.5	10.3 10.5	10.5 10.5
Gefunden Sulfit	6.5 3.25	7.4 3.7	6.8 3.4	6.8 3.4

Wie bei der Oxydation neutraler Thiosulfatlösung wird auch bei diesen Versuchen, und zwar unabhängig von der zugesetzten Sodamenge, pro Mol Ozon 1 Mol Thiosulfat verbraucht und dafür ungefähr $^1/_3$ Mol Sulfit gebildet. Außerdem entstehen Sulfat und Polythionate in wechselnder Menge.

Über den Mechanismus der Reaktion wäre folgendes zu sagen.

Bei der Einwirkung von Ozon auf alkalisches Thiosulfat bilden sich wie bei neutralem Thiosulfat, hauptsächlich Sulfit, Sulfat und Polythionat. Im Gegensatz aber zu der Reaktion beim neutralen Thiosulfat wirken von dem Ozonmolekül nur zwei Atome oxydierend.

Die Annahme, daß die Oxydationszahl 3 ist und daß man nur deshalb eine kleinere Zahl findet, weil Ozon von Soda katalytisch zerstört wird, ist nicht statthaft, da Sodalösung für sich verhältnismäßig nur wenig Ozon zerstört (siehe S. 25) und die Oxydationszahl nicht mit der zugesetzten Sodamenge dauernd abnimmt, sondern bei 2 wieder konstant wird (siehe Fig. 4).

In der Lösung müssen wenigstens zwei Reaktionen vorgehen, wobei z. B. einerseits Sulfit und Sulfat, andererseits Polythionat gebildet wird. Wenn nun die Oxydationszahl 2 ist, können entweder die verschiedenen Reaktionen nach verschiedenen Oxydationszahlen verlaufen und im Mittel den Wert 2 vortäuschen, oder aber alle Reaktionen können nach Oxydationszahl 2 erfolgen. Im letzten Falle müßte beispielsweise die Bildung von Sulfit nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + Na_2O + {}^2/_3O_3 = 2Na_2SO_3$$

verlaufen, und ganz analoge Gleichungen würden sich auch für die Bildung der anderen Oxydationsprodukte ableiten lassen. Alle diese Reaktionen sind so hochmolekular, daß es unwahrscheinlich ist, daß sie primär verlaufen.

Man muß daher annehmen, daß entweder mehrere Reaktionen in der Weise gleichzeitig nebeneinander verlaufen, daß die Oxydationszahl 2 nur vorgetäuscht wird (ein Beispiel hierfür ist auf S. 7 angeführt), oder aber, daß Natriumthiosulfat auch in alkalischer, wie in neutraler Lösung, mit Ozon zunächst ein unbeständiges Ozonid liefert, und daß beim Zerfall dieses Ozonids gasförmiger Sauerstoff abgespalten wird.

Sulfitlösungen.

a) Neutrales Natriumsulfit.

Die zu untersuchende Lösung wurde durch Auflösen des mit 7 Aq. kristallisierenden Salzes in destilliertem Wasser erhalten, und zwar diente zu den folgenden Versuchen eine halbmolare Lösung. Um die Oxydation durch Sauerstoff zu verzögern, wurden einige Tropfen Alkohol hinzugegeben.

Einige Vorversuche mit ozonfreiem Sauerstoff gaben eine Volumenabnahme des Sauerstoffes von höchstens 2 ccm; dieser Betrag wurde immer als Korrektur in Rechnung gebracht.

Als Oxydationszahlen wurden gefunden:

Tabelle 15.

Versuchsnummer	20	21	22	58	59	60	82	Mittel
Barometerstand in mm Hg (korrig. auf 0°)	731.6	731.6	733.0	740.4	739.7	731.7	732.0	
Temperatur	20°	20°	19°	21°	23°	22°	22°	
Gemess. Unterdr. in Ballon B (mm H_2O)	295	305	300	280	190	185	170	
Volumenabnahme (P) in ccm (korrig. auf Sauerstoff) .	27.1	28.2	26.2	26.7	21.0	19.2	18.0	
Angewandt Ozon (Q) in ccm O_3	52.4	52.4	52.4	50.2	46.0	48.0	48.0	
Oxydationszahl $\left(\frac{2P}{Q}+1\right)$.	2.04	2.08	2.00	2.06	1.91	1.80	1.75	1.95

Nach dem Durchleiten des Ozons wurde die Lösung mit Strontiumchloridlösung versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Letzterer war nur zum Teil in Salzsäure löslich, ein Zeichen, daß Sulfat gebildet war. Im Niederschlag wurde das überschüssige Sulfit durch Titration mit Jod bestimmt. Das Filtrat entfärbte Jodlösung nicht, wohl aber Permanganatlösung beim Kochen, enthielt also Polythionat. Beim Kochen mit Salzsäure wurde kein Schwefel abgeschieden, ein Beweis dafür, daß das Filtrat nur Dithionat und kein Tri- und Tetrathionat enthielt. Auch gelang es, das Dithionat durch längeres Kochen mit überschüssigem Permanganat und Zurücktitrieren mit Jod und Thiosulfat quantitativ zu bestimmen.

Die quantitative Bestimmung ergab folgende Zahlen:

Tabelle 16.

Versuchsnummer	58		59	
Oxydationszahl	2.06		1.91	
	Äq.	Mol.	Äq.	Mol.
Angewandt Ozon	22.86	11.43	20.95	10.48
Angewandt Sulfit	89.0		89.0	
Zurückgefunden Sulfit	30.2		34.8	
Verbraucht Sulfit	58.8	29.4	54.2	27.1
Gefunden Dithionat	11.8	5.9	12.4	6.2
Gefunden Sauerstoff (O_2) (ber. a. d. Oxydationszahl		5.37		5.70

Aus den Mittelwerten leitet sich die Umsetzungsgleichung ab:

$$28\,Na_2SO_3 + 11\,O_3 = 5.5\,O_2 + 6[Na_2S_2O_6 + Na_2O] + 16\,Na_2SO_4$$

Links 117 O-Atome; rechts 117 O-Atome.

Die Sulfatmenge wird aus der Differenz der Schwefelatome der verbrauchten Sulfit- und der gefundenen Dithionatmenge berechnet. Ein Beweis für die Richtigkeit der Gleichung ist, daß auch die Anzahl der O-Atome auf der linken und rechten Seite übereinstimmen.

Die Oxydationszahl ist praktisch gleich 2. Da pro Mol Ozon etwas über 2 Mole Sulfit verbraucht werden und hauptsächlich Sulfat gebildet wird, wird die Hauptreaktion wohl verlaufen nach der Gleichung:

$$2Na_2SO_3 + O_3 = [2Na_2SO_3 \cdot O_3] = 2Na_2SO_4 + {}^1/_2O_2.$$

Das Dithionat, welches nur in geringer Menge auftritt, entsteht entweder als ein Anhydrid zwischen je 1 Molekül Sulfit und Sulfat in statu nascendi:

$$NaO—SO_2—\boxed{Na + NaO}—SO_2—ONa = Na_2S_2O_6 + Na_2O$$

oder es wird aus Sulfit und Ozon nach der Gleichung:

$$2Na_2SO_3 + {}^1/_3O_3 = Na_2S_2O_6 + Na_2O$$

gebildet, analog der Bildung von Thiosulfat aus Sulfid, Sulfit und Ozon (s. S. 17). Diese Reaktion müßte dann auch nach Oxydationszahl 2 verlaufen, also:

$$4Na_2SO_3 + O_3 = 2[Na_2S_2O_6 + Na_2O] + {}^1/_2O_2.$$

Die Bildung eines unbeständigen Ozonids und der Zerfall desselben unter Sauerstoffentwickelung gibt also auch hier die einfachste Deutung des beobachteten Reaktionsverlaufes.

b) Natriumbisulfit.

Die zu untersuchende Lösung wurde durch Auflösen des wasserfreien Salzes in destilliertem Wasser erhalten; zu dieser Lösung wurden wieder einige Tropfen Alkohol zugesetzt, um die Oxydation durch Sauerstoff zu verzögern; es wurde eine etwa halbmolare Lösung verwendet.

Versuche mit ozonfreiem Sauerstoff ergaben die gleiche Volumenabnahme von etwa 2 ccm wie beim neutralen Sulfit. Dieser Betrag wurde zur Korrektur in Rechnung gebracht.

Als Oxydationszahl wurde gefunden:

(S. Tabelle 17, S. 30.)

Abgesehen von dieser höheren Oxydationszahl verhält sich das Bisulfit wie Sulfit + Schweflige Säure. Letztere entweicht und wurde in der zweiten Waschflasche in Kalilauge zur quantitativen Be-

Tabelle 17.

Versuchsnummer	78	79	80	83	Mittel
Barometerstand in mm Hg (korr. auf 0°)	740.0	736.1	736.1	732.0	—
Temperatur	22°	23°	23°	22°	
Gemess. Unterdr. i. Ballon B (mm H_2O)	490	600	630	630	
Volumenabnahme (P) in ccm (korr. auf Sauerstoff)	48.0	60.1	62.7	61.6	
Angewandt Ozon (Q) in ccm O_3	46.0	50.0	52.0	52.0	
Oxydationszahl $\left(\frac{2P}{Q}+1\right)$	3.09	3.40	3.41	3.37	3.32

stimmung aufgefangen. Auch zu dieser Kalilauge war ein Tropfen Alkohol gegeben.

Die qualitative Bestimmung gibt dasselbe Resultat wie beim neutralen Sulfit: es bilden sich Sulfat und Dithionat.

Zwei quantitative Bestimmungen gaben folgende Zahlen:

Tabelle 18.

Versuchsnummer	79		80	
Oxydationszahl (ohne Korr. f. Sauerstoff)	3.48		3.49	
	Äq.	Mol.	Äq.	Mol.
Angewandt Ozon	22.77	11.38	23.65	11.84
Angewandt Bisulfit	137.0		137.0	
Zurückgef. Bisulfit in Waschfl. I	6.70		7.56	
in Waschfl. II	37.66		37.84	
Summe	44.36		45.40	
Verbraucht Bisulfit	92.64	46.32	91.60	45.80
Verbraucht Sauerstoff (O_2) (ber. a. d. Oxydationszahl)		2.74		2.90
Gefunden Dithionat	13.80	6.90	9.80	4.90

Aus den Mittelwerten leitet sich die Reaktionsgleichung ab:

$$46\,NaHSO_3 + 11.5\,O_3 + 3\,O_2 = 6[Na_2S_2O_6 + H_2O] + 34\,NaHSO_4$$

Links 178.5 O-Atome; rechts 178 O-Atome.

Bemerkenswert ist, daß, obwohl die oxydierende Wirkung des Sauerstoffes auf Bisulfit als Korrektionsgröße in Rechnung gesetzt ist, die Oxydationszahl immer noch merklich über 3 liegt. Im Verlaufe der Reaktion muß sich also intermediär ein Stoff bilden, der noch schneller als Bisulfit Sauerstoff aufzunehmen imstande ist.

Sieht man hiervon ab, so erfolgt also die Reaktion nach der Umsetzungsgleichung:

$$3\,NaHSO_3 + O_3 = 3\,NaHSO_4$$
$$3\,NaHSO_4 + 3\,NaHSO_3 = 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,SO_2$$

oder, was praktisch auf das gleiche hinauskommt:

$$6\,NaHSO_3 = 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O + 3\,SO_2$$
$$3\,Na_2SO_3 + O_3 = 3\,Na_2SO_4$$
$$6\,NaHSO_3 + O_3 = 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,SO_2.$$

Nebenbei bildet sich aus Sulfit und Sulfat in statu naseendi, wie beim neutralen Sulfit, auch hier etwas Dithionat.

Einige andere Verbindungen.

Beim Suchen nach anderen anorganischen Verbindungen, die von Ozon nach Oxydationszahl 2 oder 3 oxydiert werden, sind mit folgenden Substanzen Versuche gemacht worden.

Bei Nickelonitrat (in saurer Lösung), Chromitlösung (Chromhydroxyd in Natronlauge gelöst) und bei Wismuthydroxyd (Aufschlemmung in Wasser) war die Reaktion zu langsam, um quantitativ verfolgt zu werden. Bei Schwefelwasserstoffwasser fand starke Schwefelabscheidung statt.

Bei Ferrosulfat, Kaliumferrocyanid, Manganosulfat, Merkuronitrat in saurer Lösung und bei Natriumplumbit (Bleihydroxyd in Natronlauge gelöst) trat sofortige Oxydation ein. Hierbei wurden die folgenden Zahlen erhalten.

Tabelle 19.

Versuchsnummer	8	14	15	12	10
Substanz	$FeSO_4$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$MnSO_4$	$Hg(NO_3)_2$	Na_2PbO_2
Barometerst. in mm Hg (korr. auf 0°)	747.1	739.0	739.0	739.0	744.7
Temperatur	17°	20°	20°	20°	18°
Gemess. Unterdruck in Ballon B in mm H_2O	−19	−6	0	56	6
Volumenabnahme (P) in ccm	− 5.5	0	0.5	5.7	−1.9
Angewandt Ozon in ccm O_3	50	50	50	50	50
Oxydationszahl $\left(\frac{2P}{Q}+1\right)$	0.78	1.0	1.02	1.22	0.93

Die Oxydation der niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle erfolgt also, soweit bisher Untersuchungen hierüber vorliegen, immer nach der Oxydationszahl 1.

Noch nicht vollkommen aufgeklärt ist die Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung. Verdünntes Ozon wirkt auf neutrales Jodkalium wie auf Metallsalze: Oxydationszahl 1. Konzentriertes Ozon scheint Jodkalium mit einer höheren Oxydationszahl zu oxydieren (Harries)[1] und das gleiche tut schon verdünntes Ozon mit freier

[1] *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 629. Harries schließt hieraus, daß dieses Gas eine neue Sauerstoffmodifikation O_4 enthält.

Jodwasserstoffsäure.[1] Eine eingehendere Untersuchung der hier obwaltenden Regelmäßigkeiten steht aber noch aus. Hierüber soll später berichtet werden.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Oxydation anorganischer Schwefelverbindungen durch Ozon untersucht.

Bei hinreichender Menge Ozon werden alle diese Verbindungen schließlich bis zum Sulfat oxydiert; bei Überschuß des Reduktionsmittels bilden sich dagegen niedrigere Oxydationsprodukte, und zwar solche, die selbst auch wieder vom Ozon angegriffen werden, aber bei Gegenwart des noch niedrigeren Oxydationsproduktes beständig sind. Man findet folgende Reihe der Oxydationsstufen:

$$\text{Sulfid—Thiosulfat} \begin{cases} \text{Hydrosulfit—Sulfit} \\ \text{— Polythionate —} \end{cases} \text{Dithionat—Sulfat.}$$

Bei diesen Reaktionen wirkt Ozon meist mit drei, bisweilen auch mit zwei Sauerstoffatomen (Oxydationszahl 3 bzw. 2) oxydierend, und zwar wurde gefunden:

1. Sulfidlösungen.

a) Neutrales Sulfid und Polysulfid . . . Oxydationszahl 3
b) Hydrosulfid . . . . . „ 2—3

Es bilden sich: Thiosulfat—wenig Hydrosulfit—Sulfit.

2. Thiosulfatlösungen.

a) Neutrale Lösung . . . . . Oxydationszahl 3
b) Soda-alkalische Lösung . . . . . „ 2

Es bilden sich: Sulfit—wenig Polythionate—Dithionat—Sulfat.

3. Sulfitlösungen.

a) Neutrale Lösung . . . . . Oxydationszahl 2
b) Bisulfit . . . . . „ 3

Es bilden sich: wenig Dithionat—Sulfat.

Man erkennt ohne weiteres die Regelmäßigkeit, daß jede der drei untersuchten Schwefelverbindungen mit der Oxydationszahl 2 und 3 oxydiert wird, je nachdem ob man die Reaktion in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung ausführt. Daß die H·-Konzen-

[1] Brodie, l. c.

tration auf den Verlauf der Ozonisation von großem Einfluß ist, ist nicht nur eine den Schwefelverbindungen charakteristische Eigentümlichkeit, sondern findet sich auch bei anderen Stoffen, z. B. Jodkalium, wieder.

Die Erklärung der Reaktionen, bei welchen die Oxydation nach der Oxydationszahl 3 verläuft, macht keine Schwierigkeiten: es sind einfache Anlagerungen von Ozon, wie sie auch in der organischen Chemie vielfach beobachtet sind. In dieser Weise erfolgt die Oxydation von Sulfid. Dabei bildet sich primär Sulfit, das zum Teil durch überschüssiges Sulfid zu Hydrosufit und Thiosulfat reduziert wird. Die Hauptreaktion erfolgt also nach der Gleichung:

$$H_2S + O_3 = H_2SO_3.$$

In ähnlicher Weise wird Thiosulfat in neutraler Lösung zu Sulfit und Sulfat oxydiert:

$$H_2S_2O_3 + O_3 = SO_2 + H_2SO_4.$$

Als Nebenreaktion findet hierbei die Bildung von Dithionat statt:

$$H_2S_2O_3 + O_3 = H_2S_2O_6.$$

Analog verläuft endlich auch die Oxydation von Bisulfit und schwefliger Säure zu Sulfat bzw. Schwefelsäure:

$$3SO_2 + O_3 = 3SO_3.$$

Es liegt nahe anzunehmen, daß sich bei allen diesen Reaktionen durch Ozonanlagerung zunächst Ozonide bilden, die aber nicht gefaßt werden können, sondern sich momentan in die isomeren, stabileren Schwefel-Sauerstoffverbindungen umlagern.

Schwieriger ist der Reaktionsverlauf bei der Oxydation von Sulfid in saurer, von Thiosulfat in alkalischer und von Sulfit in neutraler Lösung zu erklären. Hierbei bilden sich die gleichen Reaktionsprodukte wie bei den oben besprochenen Reaktionen, aber es tritt als neues Reaktionsprodukt noch Sauerstoff hinzu. Daher verläuft die Reaktion nicht mehr nach der Oxydationszahl 3, sondern nach der Oxydationszahl 2—3, bzw. 2. Daß diese niedrigere Oxydationszahl nicht daher rührt, daß neben den obengenannten Reaktionen noch eine katalytische Ozonzersetzung hergeht, ließ sich bei der Ozonisation von Thiosulfat in alkalischer Lösung sicher nachweisen. Im gleichen Falle konnte auch wahrscheinlich gemacht werden, daß Ozon nicht etwa primär unter Abgabe von 2 Atomen

Sauerstoff an den oxydablen Stoff 1 Atom Sauerstoff gasförmig entwickelt. Als wahrscheinlichste Erklärung blieb daher die Annahme übrig, daß sich auch bei diesen Reaktionen primär ein sehr unbeständiges Ozonid bildet, welches unter den hier gewählten Bedingungen Sauerstoff abspaltet und sich dann in beständigere Schwefel-Sauerstoffverbindungen umlagert.

In der Regel reagiert also Ozon mit den niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels in der Weise, daß es als Ganzes aufgenommen wird. Hingegen oxydiert es die niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle in allen bisher untersuchten Fällen stets so, daß nur 1 Atom Sauerstoff oxydierend wirkt und 1 Molekül Sauerstoff gasförmig entweicht.

Theoretischer Teil.

Aus obigen Resultaten habe ich versucht, einige Schlüsse über die Konstitution des Ozons zu ziehen.

Schon M. Traube[1] hat betont, daß die symmetrischen Formeln für Ozon

welche die Gleichwertigkeit der drei O-Atome voraussetzen, zur Erklärung seines chemischen Verhalten nicht ausreichen, da Ozon in den meisten bisher untersuchten Fällen nach Oxydationszahl 1 reagiert, also bloß ein O-Atom oxydierend wirkt.

M. Traube nimmt an, daß 1 Molekül Sauerstoff als solches noch zwei Valenzen besitzt, 1 Molekül Ozon also aus 1 Molekül + 1 Atom Sauerstoff besteht, und formuliert Ozon

Wasserstoffsuperoxyd H---O=O---H

Kaliumtetroxyd K---O=O---O=O---K

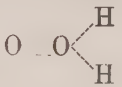
d. h. also, die beiden Nebenvalenzen des Sauerstoffmoleküls sitzen an zwei verschiedenen O-Atomen. Hiernach müßte der Sauerstoff in den Ozon- und Peroxyverbindungen dreiwertig sein, was den heutigen Anschauungen nach unwahrscheinlich ist.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26** (1893), 1476.

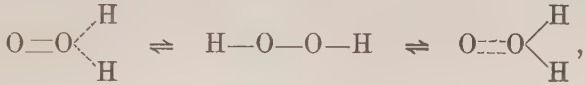
Nimmt man aber an, daß die beiden Nebenvalenzen des Sauerstoffmoleküls an demselben O-Atom sitzen, wobei sie zusammen von dem einen zum andern O-Atom des Moleküls wandern können, also

$$O{=}O{\cdots}R^{II} \rightleftharpoons R^{II}{=}O{\cdots}O,$$

so kommt man zur Ansicht, daß der Sauerstoff zwei- und vierwertig sein kann, eine Annahme, die auch von Collie und Tickle[1], Bayer und Villiger[2], Kehrmann[3] und vielen andern Chemikern geteilt wird. Die Formel für Wasserstoffsuperoxyd wäre dann:



oder besser das Tautomeriegleichgewicht



woraus seine Fähigkeit, sowohl reduzierend wie oxydierend aufzutreten, deutlich hervorgeht. Gleichartige Formeln würde man den Antozoniden zuschreiben, z. B. dem Bariumsuperoxyd

$$O{=}O{\cdots}Ba \rightleftharpoons O{\cdots}O{=}Ba.$$

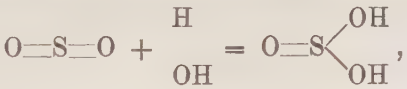
Die Formel für Ozon wäre

$$O{=}O^{IV}{\cdots}O$$

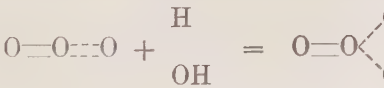
analog dem Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, und gleichartige Formeln kämen den Ozoniden zu, z. B. dem Bleidioxyd

$$O{=}Pb{\cdots}O.$$

Diese letzten Dioxyde sind Säureanhydride und lagern H—OH an. Wie Schwefeldioxyd durch Wasseranlagerung schweflige Säure bildet:



so bildet Ozon mit Wasser Ozonsäure (vielleicht besser „ozonige Säure"):



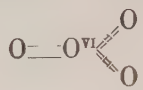
[1] *Jahresbericht* **1899**, 2285.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2679 u. 3612.

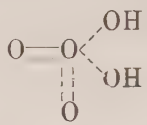
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 2601.

Diese Formel käme dem gelben Kaliumtetroxyd (SCHOENE[1]), welches man durch Oxydation von geschmolzenem Kaliummetall durch Luft oder Sauerstoff bekommt, zu. Denn dieses Salz ist dadurch gekennzeichnet, daß es in molekularen Sauerstoff und ein Wasserstoffsuperoxydderivat (K_2O_2) zerfällt, was durch die Formel ganz gut zum Ausdruck gebracht wird.

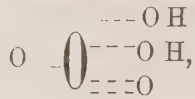
Dem von HARRIES[2] beobachteten Oxozon (O_4) käme analog dem Schwefeltrioxyd die Formel zu:



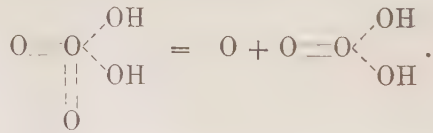
also mit sechswertigem Sauerstoff, wobei das zweite Paar Nebenvalenzen eventuell noch lockerer ist als das erste. Der Schwefelsäure entsprechend sollte man dann die Ozonsäure



finden, und von dieser Säure läßt sich vielleicht das orangerote Kalisalz ableiten, welches man durch Einwirkung von Ozon auf Kalihydrat (W. TRAUBE[3]) bekommt. Denn dieses Salz ist dadurch gekennzeichnet, daß es in frischem Zustande Sauerstoff abgibt und kein Wasserstoffsuperoxyd bildet, also Spaltung nach



während es beim Stehen unter Sauerstoffabgabe in das obengenannte Kaliumtetroxyd übergeht, welches seinerseits wieder in Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxydderivat zerfällt, also



Die Formel K_2O_5 gibt allerdings kein einfaches Zahlenverhältnis für die Bildungsreaktion aus Kali und Ozon; W. TRAUBE schreibt

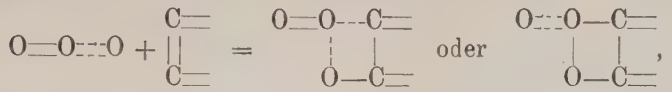
[1] *Ann.* **193** (1878), 270.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45** (1912), 436.

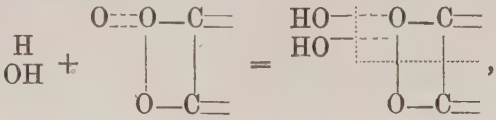
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45** (1912), 2201.

der Verbindung die Formel: $K_2O_7 (= K_2O + 2O_3)$ zu. Quantitative Sauerstoffbestimmungen liegen bisher nicht vor.

Für die organischen Ozonide würde die Ozonformel ergeben:



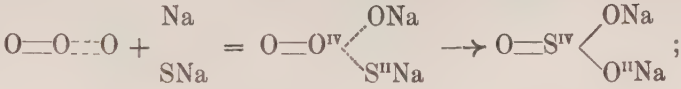
mit Wasser das Hydrat:



welches in zwei Moleküle Keton und Wasserstoffsuperoxyd gespalten wird (HARRIES[1]).

Aber auch für die Fälle, wo Ozon auf anorganischen Schwefelverbindungen nach Oxydationszahl 2 oder 3 einwirkt, gibt obige Ozonformel den wirklich beobachteten entsprechende Resultate.

Natriumsulfid kann man nur die Formel Na—S—Na zuschreiben. Sulfid mit Ozon gibt das Ozonid

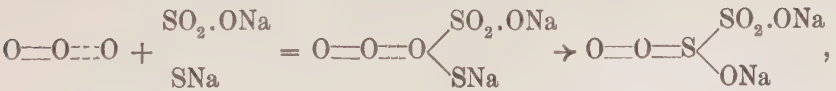


durch Platz- und Valenzumtausch des vierwertigen O-Atoms und des zweiwertigen S-Atoms geht das Ozonid in Sulfit über.

Die gebräuchliche Formel für Thiosulfat ist

$$Na—S—SO_2—ONa.$$

Dieses gibt mit Ozon auf analoge Weise ein Ozonid:

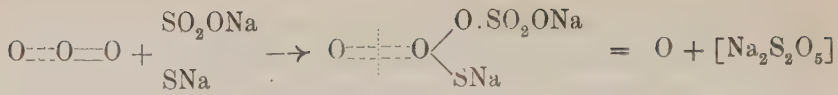


welches durch Valenzwechsel von O- und S-Atom in Dithionat übergeht; es ist leicht erklärlich, daß sich bei diesem Wechsel auch Schwefeldioxyd abscheiden kann unter Bildung von Sulfat.

In alkalischer Lösung wird von dem Thiosulfat-Ozonid ein Atom Sauerstoff abgespalten, es muß dabei die tautomere Form überwiegen:

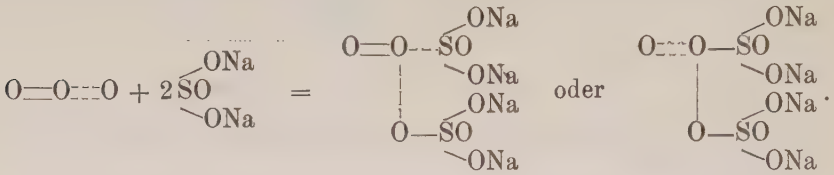
---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 839.

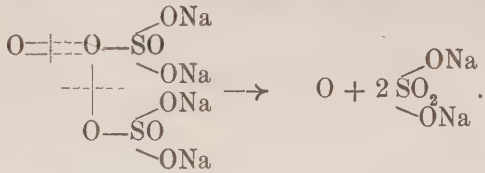


Letztere Verbindung, welche nur ein hypothetisches Zwischenprodukt darstellt, spaltet sich dann in komplizierter Weise in Sulfit, Sulfat und Polythionat.

Dem aus Sulfit und Ozon entstehenden hypothetischen Ozonid würde schließlich folgende Formel zukommen:



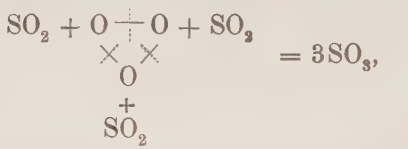
Da neutrales Sulfit alkalisch reagiert (man kann es auffassen als $^1/_2\{Na_2S_2O_5 + Na_2O\}$ analog $\{Na_2S_2O_3 + Na_2O\}$), kann man annehmen, daß auch hier die tautomere Form, welche ein Atom Sauerstoff unter Bildung von Sulfat abspaltet, vorliegt:



Bei Bisulfit wie auch bei Schwefeldioxyd wirkt 1 Molekül Ozon auf 3 Moleküle Sulfit ein unter Bildung von Sulfat:

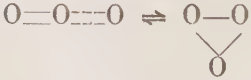
$$3SO_2 + O_3 = 3SO_3.$$

Hier formuliert man am einfachsten



also unter Zugrundelegung der symmetrischen Ozonformel.

Mithin muß man annehmen, daß, ähnlich wie Wasserstoffsuperoxyd, auch Ozon in zwei tautomeren Formen vorkommt:



Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1911/12 in der Naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br. begonnen und November 1912 zu Ende geführt.

Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bei ihrer Ausführung mir stets in liebenswürdigster Weise zuteil gewordene Unterstützung, sowie für das freundliche Zurverfügungstellen der nötigen Apparate meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. L. Gattermann für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.